

DPQAC-PAC-MC 复合改性粘土在不同 介质中的絮凝行为研究*

吴 婷^{1,2} 曹西华^{2,3,4,5} 俞志明^{2,3,4,5} 宋秀贤^{2,3,4,5} 姜文彬^{2,3,4,5}
袁涌铨^{2,3,4,5} 吴在兴^{2,3,4,5} 贺立燕^{2,3,4,5} 范子初⁶

(1. 中国海洋大学海洋生命学院 青岛 266003; 2. 中国科学院海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室 青岛 266071;
3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室 青岛 266237; 4. 中国科学院大学 北京 100049;
5. 中国科学院海洋大科学研究中心 青岛 266071; 6. 国家海洋局秦皇岛海洋环境监测中心站 秦皇岛 066002)

摘要 改性粘土法絮凝消除浮游微藻是我国迄今唯一得到大规模应用的有害赤潮应急处置方法, 研发安全高效的改性粘土材料是该方法发展的重要方向之一。本文研究了双烷基聚氧乙烯基季铵盐(DPQAC)与聚合氯化铝(PAC)复合改性粘土获得新材料 DPQAC-PAC-MC 在去离子水、海水及东海原甲藻藻液(*Prorocentrum donghaiense*)等不同介质中的絮凝行为, 分析了水体中硫酸根离子和藻源胞外有机质(extracellular organic matters, EOMs)对其影响, 探讨了该复合改性粘土高絮凝性能的成因与机制, 为该类型改性粘土进一步增效优化及应用推广提供参考。研究表明, 与双烷基聚氧乙烯基季铵盐改性粘土(DPQAC-MC)、聚合氯化铝改性粘土(PAC-MC)等单组分改性粘土相比, DPQAC-PAC-MC 表现出更强的絮凝能力, 但在不同介质中其絮凝行为差异明显。其中, 在藻液中形成的絮凝体颗粒更大、强度更高、再生能力更强、生长速度更快。介质中的硫酸根离子或胞外有机质都可促进 DPQAC-PAC-MC 的絮凝, 并且具有最佳促凝浓度, 硫酸根离子浓度为 10^{-3} mol/L, EOMs 浓度为 50% 含量, 在此浓度之前随浓度增加, 絮凝体生长时间缩短、强度增加、絮凝效果提升; 超过最佳浓度后, 促凝效果随浓度的进一步增加而降低。对影响 DPQAC-PAC-MC 在藻液中絮凝行为的分析发现: (1) 复合改性有效提高了颗粒的表面正电性, 长链大分子增强了颗粒间的桥联聚结作用, 从而增强了粘土颗粒的自身絮凝能力; (2) 赤潮暴发水体中大量存在的硫酸根离子、EOMs 可以进一步增效复合改性粘土颗粒的絮凝聚结能力。

关键词 赤潮治理; 复合改性粘土; 絮凝行为; 聚合氯化铝; 季铵盐

中图分类号 X55 **doi:** 10.11693/hyhz20200400118

改性粘土法治理有害赤潮, 具有材料来源广、成本低、效率高、环境友好等特点, 是目前大规模有害赤潮应急处置的最常用方法(Anderson *et al.*, 1997; Yu *et al.*, 2017; 俞志明等, 2019)。改性粘土法消除赤潮的重要作用机制之一是颗粒的絮凝沉降作用, 即借助改性粘土颗粒优异的絮凝能力, 将赤潮生物从水体中絮凝后沉降消除(俞志明等, 1994; Liu *et al.*, 2016a;

Yu *et al.*, 2017)。大量研究关注了影响改性粘土材料除藻性能的因素及过程, 已发现粘土材料的种类(Yu *et al.*, 1994)、粒径(Yu *et al.*, 2004)、表面电性(俞志明等, 1994)、添加方式(Yu *et al.*, 2004)、浓度(俞志明等, 1999; Sengco *et al.*, 2004)等影响粘土絮凝性能的因素, 都可能影响其除藻效率。而关于颗粒絮凝行为的相关研究也证实, 絮凝体的粒径(Cao *et al.*, 2011)、表面电性

* 国家自然科学基金资助项目, 41976145 号, 41576119 号; 广西创新驱动发展专项资金资助项目, 桂科 AA17202020-4 号。
吴 婷, 硕士研究生, E-mail: 18270880616@163.com

通信作者: 曹西华, 博士生导师, 研究员, E-mail: caoxh@qdio.ac.cn

收稿日期: 2020-04-14, 收修改稿日期: 2020-05-27

(Hjorth *et al.*, 2012)、强度(Gonzalez-Torres *et al.*, 2014)、再生能力(Yukselen *et al.*, 2004)以及絮凝速率(Wang *et al.*, 2009)等常常会对絮凝效果有显著影响, 这些絮凝特征可用于絮凝效果的评价。

已有研究分别探讨了温度(俞文正等, 2010)、酸度(Cao *et al.*, 2011)、盐度(刘启贞等, 2008)、离子种类与强度(Sengco *et al.*, 2004)、腐殖质(Jarvis *et al.*, 2005b)等水环境因子对颗粒絮凝的影响。虽然发现海水中的硫酸根离子会影响聚合氯化铝-改性粘土(PAC-MC)去除赤潮生物的絮凝过程(Liu *et al.*, 2016b), 藻细胞分泌的胞外有机质(extracellular organic matters, EOMs)也会对颗粒的絮凝过程产生重要的影响(Vandamme *et al.*, 2012b; GonzalezTorres *et al.*, 2014)。但迄今对于硫酸根离子和 EOMs 如何影响改性粘土絮凝过程仍缺乏针对性研究。

基于双烷基聚氧乙烯基三季铵盐和聚合氯化铝复合改性获得了一种新型的复合改性粘土(DPQAC-PAC-MC), 相比于传统单组分改性粘土 PAC-MC 表现出更高效的除藻性能(另文发表)。虽然已有研究尝试分析了传统改性粘土法絮凝赤潮生物时的颗粒特征及其对除藻效率的影响(Wang *et al.*, 2011; 曹西华等, 2017), 但迄今对改性粘土絮凝行为如何影响除藻效率的认知仍然非常有限, 尚无法基于颗粒絮凝特征来评估絮凝效果。为进一步优化复合改性粘土除藻效率及实际应用时的过程控制, 迫切需要查明复合改性粘土絮凝赤潮微藻时的关键特征及影响因子。本文研究了 DPQAC-PAC-MC 在去离子水、海水及东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)等不同介质中的絮凝行为, 分析了水体中硫酸根离子和藻源胞外有机质(EOMs)对其的影响, 进而探讨了该复合改性粘土具有优良絮凝性能的成因与机制, 希望为该类型改性粘土的进一步增效优化及应用推广提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 改性粘土的制备 实验粘土为高岭土, 由广西兖矿北海高岭土有限公司提供, 标示为 IC; 聚合氯化铝改性粘土(PAC-MC)的制备方法详见俞志明等(1994); 双烷基聚氧乙烯基三季铵盐改性粘土(DPQAC-MC)、双烷基聚氧乙烯基三季铵盐-聚合氯化铝复合改性粘土(DPQAC-PAC-MC)的配制方法另外发表。其中 PAC 为分析纯(天津光复), DPQAC 为双

烷基聚氧乙烯基三季铵盐的 50%黏稠水溶液(河南道纯化工技术有限公司)。

1.1.2 絮凝介质的准备 实验用天然海水取自青岛近海, 实验前经 0.45 μm 醋酸纤维素膜(上海, 新亚)过滤、灭菌后使用, 其盐度为 31 ± 1 , pH 值为 8.00 ± 0.05 , DOC 为 (0.80 ± 0.07) mg/L, 硫酸根离子为 2.52×10^{-2} mol/L (Barnes, 1954)。所用去离子水由超纯水机(Milli-Q, US)制得; 参照海水硫酸根离子浓度, 调整硫酸根离子浓度依次为 10^{-4} 、 5.01×10^{-4} 、 10^{-3} 、 1.26×10^{-2} 、 2.52×10^{-2} 和 1.26×10^{-1} mol/L, 并利用 0.1 mol/L NaOH 溶液或稀盐酸调节溶液 pH 为 8.00 ± 0.05 , 根据所得溶液中硫酸根离子与天然海水中含量的比例依次标记为 1/250、1/50、1/25、1/2、5 倍, 作为硫酸根离子浓度调控的介质溶液。实验所用藻液为室内培养的东海原甲藻 (*Prorocentrum donghaiense*), 具体培养方法见(邱丽霞等, 2017)。实验取指数生长期的藻液进行, 其中含藻细胞约为 $(2.0\text{—}2.3)\times 10^8$ cells/L, pH 值为 8.60 ± 0.05 。取指数生长期东海原甲藻藻液, 经 0.45 μm 醋酸纤维素膜(上海, 新亚)过滤, 滤除藻细胞等颗粒后的溶液作为藻源 EOMs 提取液, 溶解有机碳(DOC)含量为 (10.83 ± 0.14) mg/L, 分别添加不同比例的天海水稀释提取液中 EOMs 至 2%、5%、10%、20%、50%, 利用 0.1 mol/L NaOH 溶液或稀盐酸调节溶液 pH 为 8.60 ± 0.05 , 不稀释者记为 100% EOMs 组, 天然海水记为 0 EOMs 组。所有实验均在室温控制为 $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下进行。

1.2 实验方法及实验指标的测定

1.2.1 絮凝实验及絮凝体粒径的测定 实验于 100 mL 石英比色池中进行, 外接精细搅拌机(EUROSTAR, IKA, Germany)以改变搅拌转速。在 100 mL 的不同介质中添加一定量的不同改性粘土体系母液, 至浓度为 0.1 g/L, 先在 50 r/min 下慢速搅拌 25 min, 再分别增加搅拌转速至 100、150 或 200 r/min, 持续扰动 10 min, 然后, 将转速降低为 50 r/min, 继续搅拌 10 min。每组实验设置 3 组平行。

采用粒子成像测速仪(FlowMaster, LaVision, Germany)测定絮凝过程中絮凝体粒径的动态变化, 按照每秒 10 张照片的频率拍摄体系内絮凝体的影像, 测量并计算每次采集照片中所有絮凝体的平均粒径, 视为该时段絮凝体的粒径, 用中值粒径(D_{50})表示。每两次测定间的时间间隔为 1 min。

1.2.2 絮凝体生长期与生长速度的计算 絮凝体生长期是指从絮凝体开始生长至稳定平台阶段的时

期。生长速度采用 D_{50} 随时间的变化率表示(Wang *et al.*, 2009):

$$s_g = \frac{d_{t_1}}{t_g}, \quad (1)$$

式中, s_g 为絮凝体生长速度, d_{t_1} 为生长阶段絮凝平衡后絮凝体 D_{50} 的平均值, t_g 为絮凝平衡的时间。

1.2.3 絮凝体再生能力的表征 絮凝体的再生能力采用絮凝体恢复因子(R_f)评价, R_f 越高, 絮凝体再生能力越好, 定义如下(Jarvis *et al.*, 2005b):

$$R_f = \frac{d_{t_3} - d_{t_2}}{d_{t_1} - d_{t_2}} \times 100, \quad (2)$$

式中, d_{t_1} 为破碎前絮凝平衡后絮凝体 D_{50} 的平均值; d_{t_2} 为破碎后絮凝体的 D_{50} ; d_{t_3} 为破碎后絮凝平衡后絮凝体 D_{50} 的平均值。

1.2.4 絮凝体强度的表征 絮凝体强度采用稳定絮凝体指数(γ)评价, γ 越小, 表示絮凝体强度越高, 破碎后絮凝体的 D_{50} 与施加的剪切力之间存在如下关系(Jarvis *et al.*, 2005a):

$$\text{Log}d_{t_2} = \text{Log}C - \gamma \text{Log}G, \quad (3)$$

式中, C 为絮凝体强度共系数; G 为平均速度梯度, 参考 Bridgeman 等(2008)的方程计算得到; γ 为稳定絮凝体指数, 绘制 $d_{t_2} - G$ 的双对数曲线, 直线斜率即为 γ 。

1.2.5 Zeta 电位的测定 絮凝 15 min 后, 采用电位仪(Zetasizer, Malvern, UK)测定絮凝体的 Zeta 电位。对于每个样品, 每次测量时仪器自动给出 3 个测定值, 共测量两次。

2 结果与分析

2.1 复合改性对粘土絮凝能力的影响

在东海原甲藻藻液中比较了复合改性粘土絮凝生长与其他粘土体系的差异, 并计算分析了不同颗粒的稳定絮凝体指数(γ)、絮凝体恢复因子(R_f)等指示絮凝特征的关键参数。图 1 是不同粘土体系在藻液中絮凝时颗粒粒径变化的动力学曲线, 结果表明, 未改性 IC 颗粒的絮凝聚结效果最差, 即使延长絮凝时间至 25 min 时体系内颗粒的 D_{50} 仍低于 40 μm ; 而经 DPQAC 改性获得的改性粘土, 絮凝速度仍较慢, 但絮凝体 D_{50} 已超过了 90 μm ; 而 PAC-MC、DPQAC-PAC-MC 两种改性粘土的絮凝聚结能力超强, 表现为絮凝速度快, 絮凝体粒径大, 都在 7 min 以内 D_{50} 超过 720 μm 。进一步比较 PAC-MC、DPQAC-PAC-MC 两种改性粘土的稳定絮凝体指数(γ)和较高的絮

凝体恢复因子(R_f)(表 1), 发现 DPQAC-PAC-MC 具有更低的 γ 值和更高的 R_f 值, 说明藻液中 DPQAC-PAC-MC 絮体的强度和再生能力都高于 PAC-MC。

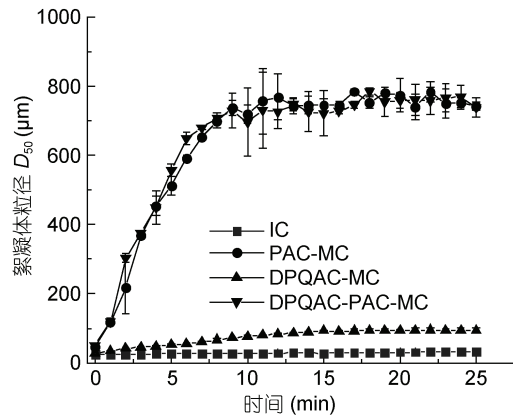


图 1 不同粘土体系(浓度均为 0.1 g/L)在东海原甲藻藻液中絮凝时的颗粒粒径随时间变化

Fig.1 The floc sizes vs coagulation time in different modified clays at 0.1 g/L in *P. donghaiense*

表 1 不同改性粘土在东海原甲藻藻液中絮凝时的稳定絮凝体指数(γ)和絮凝体恢复因子(R_f)

Tab.1 Stable floc size exponent (γ) and recovery factor (R_f) of different modified clays at 0.1 g/L in *P. donghaiense* coagulation

改性粘土	γ	R_f
PAC-MC	0.75	75.94
DPQAC-MC	0.74	2.17
DPQAC-PAC-MC	0.62	98.62

2.2 复合改性粘土在不同介质中的絮凝行为

DPQAC-PAC-MC 在去离子水、海水、东海原甲藻等 3 种不同介质中表现出显著差异的絮凝特征(表 2)。在去离子水中, 该复合改性粘土的颗粒絮凝聚结效果较差, 表现为絮凝速度慢且形成絮体小, 延长生长时间至 22 min 后絮凝体的 D_{50} 仅为 24 μm 。在海水或藻液中, 该复合改性粘土的絮凝聚结能力非常强, 表现为不仅生长速度快, 而且能够形成更大的絮凝体粒径; 其中在东海原甲藻藻液中絮凝时的速度更快、形成絮凝体的 D_{50} 更大, 且絮凝体 γ 更低、 R_f 更高, 说明藻液中 DPQAC-PAC-MC 形成絮体的强度和再生能力都高于海水中。藻液中 0.1 g/L 的 DPQAC-PAC-MC 可以在 7 min 内絮凝生长至稳定平台, 形成絮凝体的 D_{50} 可以大至 725.77 μm , 而 γ 值和 R_f 值分别为 0.62、98.62。

2.3 水体中硫酸根离子对复合改性粘土絮凝行为影响

图 2 是 DPQAC-PAC-MC 在不同浓度硫酸根离子

表 2 复合改性粘土(0.1 g/L)在去离子水(DW)、海水(SW)、东海原甲藻液(PD)中的絮凝行为指数

Tab.2 Coagulation performance of composite modified clay (0.1 g/L) in deionized water (DW), seawater (SW) or *P. donghaiense* (PD)

介质种类	絮凝体参数			絮凝指数	
	d_t (μm)	t_g (min)	s_g ($\mu\text{m}/\text{min}$)	γ	R_f
DW	24.00±1.22	22	1.09±0.06	-	-
SW	315.23±9.86	5	63.05±0.16	1.41	91.80
PD	725.77±15.38	7	103.68±0.14	0.62	98.62

氛围中絮凝时形成颗粒的 D_{50} 及生长期。结果表明,硫酸根离子对 DPQAC-PAC-MC 絮凝体 D_{50} 及生长期都有影响,随硫酸根离子浓度的增加,絮凝体 D_{50} 先逐步增大至一个最高值后又略有回落,然后达到一个稳定平台(图 2a),而生长期表现为快速缩短后进入一个稳定平台(图 2b)。在硫酸根离子浓度为 10^{-4} mol/L 时,复合改性粘土絮凝现象微弱,体系内颗粒的 D_{50} 低于 $30 \mu\text{m}$; 当硫酸根离子浓度增加至 5.01×10^{-4} mol/L 时,体系颗粒在 17 min 内可以达到絮凝平衡,其絮凝体 D_{50} 达到 $416 \mu\text{m}$; 继续增加硫酸根浓度至 10^{-3} mol/L 时,絮凝体生长继续加速,但 D_{50} 降低; 当硫酸根离子浓度进一步增加至 1.26×10^{-2} mol/L, 生长期缩短至 6 min, 而絮凝体粒径 D_{50} 回落至 $293 \mu\text{m}$; 在体系中再增加硫酸根离子,体系内颗粒的絮凝生长期和粒径 D_{50} 进入一个稳定平台,保持基本不变。

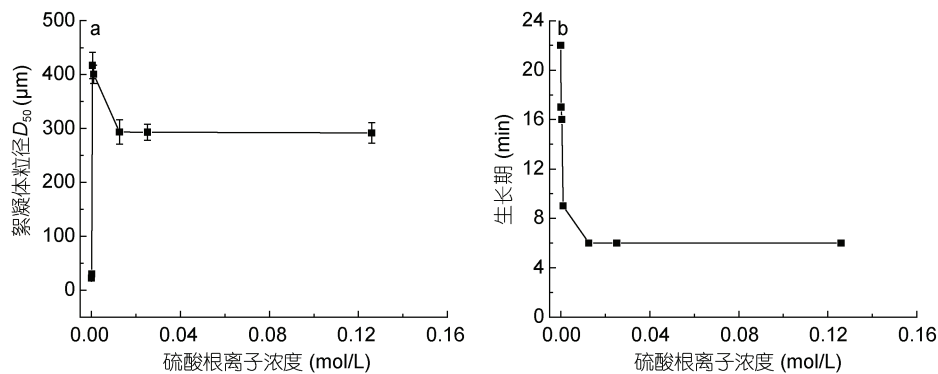


图 2 硫酸根离子浓度对复合改性粘土絮凝形成颗粒粒径(a)及生长期(b)的影响

Fig.2 Effect of sulfate ion on floc size (a) and growth time (b) of composite modified clay

2.4 胞外有机质对复合改性粘土絮凝行为的影响

DPQAC-PAC-MC 在不同浓度 EOMs 影响下表现出显著差异的絮凝特征,主要絮凝行为参数如表 4。结果表明,随 EOMs 浓度的升高,DPQAC-PAC-MC 形成絮凝体的 D_{50} 逐步增大,由海水时的 $315.23 \mu\text{m}$ 增加到 100% EOMs 浓度时的 $644.42 \mu\text{m}$,增加了 1 倍多;絮凝体的生长速度先随体系内 EOMs 浓度增加而升高,但在正常培养藻液 EOMs 浓度(100% EOMs)时明

进一步计算了不同浓度硫酸根离子下絮凝体颗粒的稳定絮凝指数(γ)、絮凝体恢复因子(R_f)等指示絮凝特征的参数,结果如表 3。随硫酸根离子浓度的增加,DPQAC-PAC-MC 絮凝体 γ 值呈先增大后降低的趋势,在硫酸根离子为 1.26×10^{-2} mol/L 时达到最大值,后再增加硫酸根浓度 γ 值降低,说明随硫酸根浓度的增加,DPQAC-PAC-MC 絮凝体强度先减弱后加强,硫酸根离子为 1.26×10^{-2} mol/L 时强度最低; R_f 值随硫酸根浓度增加表现为先降低后增加,即絮凝体再生能力随硫酸根浓度的增加先减弱后增强。在低硫酸根离子浓度(5.01×10^{-4} mol/L)时,絮凝体具有最高的再生能力, R_f 值为 120.38,增加硫酸根离子浓度至 2.52×10^{-2} mol/L 时出现最低值,此时絮凝体再生能力最弱,再进一步增加浓度, R_f 略有增加,絮凝体再生能力增强。

显低于 50% EOMs 浓度体系,相应絮凝生长期也由 5 min 增加到 7 min。而指示絮凝体破碎和再生过程的 γ 值和 R_f 值均随 EOMs 浓度增加而下降,分别由 2.38 降至 0.98、91.53 降至 40.28,说明随 EOMs 浓度的增加,絮凝体强度增加、再生能力下降。

2.5 复合改性粘土在不同介质中的颗粒 Zeta 电位

DPQAC-PAC-MC 颗粒的 Zeta 电位明显受介质的影响。未改性粘土(IC)颗粒 Zeta 电位为负; PAC、

表3 硫酸根离子浓度对复合改性粘土絮凝体的稳定絮凝体指数(γ)和絮凝体恢复因子(R_f)的影响

Tab.3 Effects of sulfate ion concentration on stable floc size exponent (γ) and recovery factor (R_f) of composite modified clay (0.1 g/L)

硫酸根离子浓度(mol/L)	γ	R_f
5.01×10^{-4}	0.99	120.38
10^{-3}	1.78	19.99
1.26×10^{-2}	1.83	19.07
2.52×10^{-2}	1.73	16.72
1.26×10^{-1}	1.66	21.33

表4 不同浓度 EOMs 下复合改性粘土的絮凝行为指数变化

Tab.4 Variation in flocculation behavior of composite modified clay (0.1 g/L) under different concentrations of extracellular organic matters (EOMs)

EOMs 浓度(%)	絮凝体参数			絮凝指数	
	d_t (μm)	t_g (min)	s_g ($\mu\text{m}/\text{min}$)	γ	R_f
0	315.23±9.86	5	63.05±0.16	2.38	91.53
1	355.60±28.54	5	71.12±0.40	2.08	80.23
2	411.42±19.33	5	82.28±0.23	1.88	52.98
5	436.87±11.18	5	87.37±0.13	1.69	51.91
10	480.42±19.34	5	96.08±0.20	1.66	47.40
20	555.78±19.17	5	111.15±0.17	1.37	46.01
50	635.50±10.64	5	127.10±0.08	1.33	43.65
100	644.42±12.39	7	92.06±0.13	0.98	40.28

介质中的硫酸根离子和 EOMs 都会对复合改性粘土颗粒的 Zeta 电位有较大影响, DPQAC-PAC-MC 颗粒的 Zeta 电位随硫酸根离子和 EOMs 浓度的增加而降低(图 4)。硫酸根离子在 10^{-4} mol/L 浓度下, 就能导致絮凝体颗粒 Zeta 电位的明显下降; 而且随着介质中硫酸根离子浓度的增加, 絮凝体 Zeta 电位快速下降, 至 2.52×10^{-2} mol/L 浓度时由正电性反转为负电性。同样, 低浓度的藻源 EOMs 也会导致复合改性粘土的 Zeta 正电位降低, 在 50% EOMs 浓度时降至约为 0, 此后随 EOMs 浓度的增加, 絮凝体 Zeta 电位反转至负值。

3 讨论

3.1 复合改性增强粘土的絮凝性能

在东海原甲藻藻液中, 复合改性粘土的絮凝效果明显优于单组分改性的 PAC-MC、DPQAC-MC, 且絮凝体强度和再生能力也更强, 说明 DPQAC-PAC 复合改性是有效增强粘土在藻液中絮凝性能的方法。

未作改性处理的工业粘土产品的表面电性为负, 而采用引入阳离子电解质的改性方法处理后粘土颗粒的表面电位反转, 其中 DPQAC 对粘土颗粒表面电

DPQAC 改性均可以翻转粘土表面电位, 其中 PAC 更为有效, 改性后的 PAC-MC 颗粒 Zeta 电位高于 DPQAC-MC; 而经由 PAC-DPQAC 复合改性后, 粘土颗粒 Zeta 电位进一步提高, 介质为海水时, 由 IC 的 -10.67 mV 转为 $+14.48$ mV。所有粘土体系进入藻液后, 体系内的粘土颗粒 Zeta 电位降为负值, 相比较而言, DPQAC-PAC-MC 的负电性最低, 为 -12.83 mV, 其他三种粘土体系絮凝体的 Zeta 电位更负, 其绝对值由低到高为 PAC-MC < DPQAC-PAC-MC < IC。

性的修饰程度低于 PAC, DPQAC-PAC 复合改性时, 带正电的 PAC 大分子及 DPQAC 分子中带正电的头基可以对粘土颗粒的表面电性进行双重修饰, 因此所得复合改性粘土颗粒表面电性高于 PAC-MC 颗粒与 DPQAC-MC 颗粒(图 3)。俞志明等(1994)的研究表明, 粘土颗粒表面电性越高, 与带负电的藻细胞间的静电引力更强。本文的研究结果也验证了这一观点, 复合改性提高了粘土颗粒表面正电性, 进而增强粘

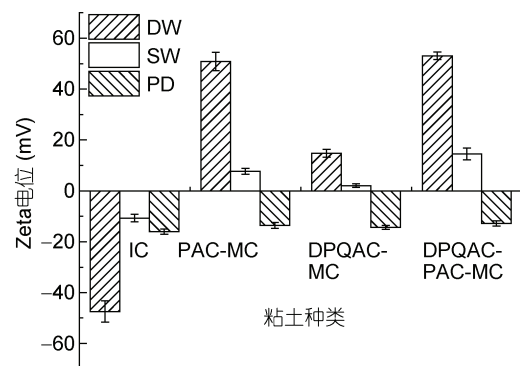


图3 不同介质中复合改性粘土颗粒的 Zeta 电位

Fig.3 Zeta potentials of composite modified clay particles in deionized water (DW), seawater (SW) and *P. donghaiense* (PD)

注: DW: 去离子水; SW: 海水; PD: 东海原甲藻藻液

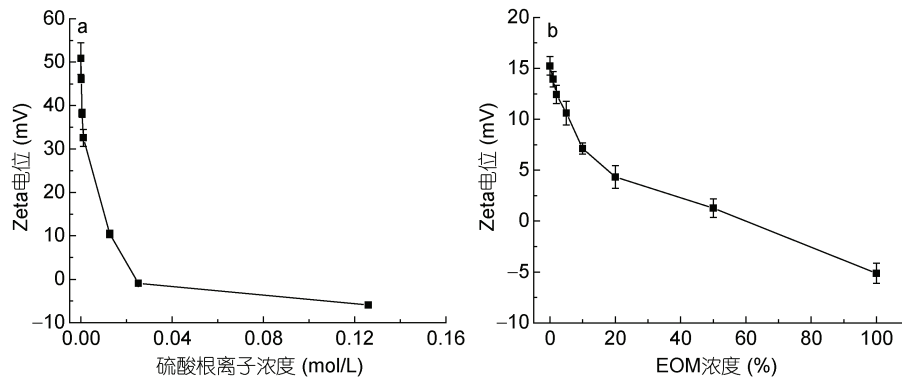


图 4 硫酸根离子(a)和 EOMs (b)对复合改性粘土颗粒 Zeta 电位的影响

Fig.4 Effects of sulfate ion (a) and EOMs concentration (b) on Zeta potentials of DPQAC-PAC-MC particles (0.1 g/L)

土颗粒与藻细胞的静电引力,有利于两种颗粒间的絮凝脱稳,从而提高颗粒的沉降效果。此外,DPQAC-PAC-MC 絮凝藻细胞形成絮凝体的表面 Zeta 电位负值更低,从而絮凝体间的静电排斥作用越低,这有助于形成更大颗粒的絮凝体,也有助于絮凝体的沉降,避免絮凝体的再悬浮现象。

除增强粘土颗粒电性外,复合改性还可以通过 PAC 分子长链及 DPQAC 分子长脂肪链的架桥聚合作用增强粘土颗粒的聚集。受 PAC 分子和 DPQAC 分子桥联作用的影响,复合改性粘土絮凝所得絮凝体的强度要高于其他两种单组分改性粘土,因此不容易被破碎为小颗粒絮凝体,絮凝效果更好。

3.2 赤潮水体介质特征影响复合改性粘土絮凝行为

复合改性粘土在去离子水、海水、东海原甲藻藻液等三种不同介质中的絮凝行为不同,表现出显著差异的絮凝特征,说明介质中组分及离子类型等可能会影响复合改性粘土的絮凝行为。而实验证实暴发赤潮水体中大量存在的硫酸根离子和 EOMs 对复合改性粘土絮凝有显著影响。

硫酸根离子可以通过压缩双电层、降低粘土颗粒表面电性、增强水解铝聚合过程的桥联作用、促进“斑状絮凝”的发生等方式,影响复合改性粘土的絮凝。复合改性粘土颗粒表面带正电荷(图 3),根据 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)理论,负二价的硫酸根反离子不仅能够压缩粘土颗粒的双电层使其变薄、降低颗粒间排斥距离,还可以通过表面吸附、电中和作用降低粘土颗粒表面电位(图 4a),从而发挥高价反离子聚沉作用。实际上,硫酸根离子可以通过多种机制影响铝系絮凝材料的作用,如硫酸根离子与改性粘土中水解铝的化学亲和力(Zhang *et al.*, 2004)可以在颗粒间聚沉时发挥桥联作用,也可

以促进单体铝向无定型氢氧化铝沉淀的转化而增加卷扫絮凝(Wang *et al.*, 2002)。Liu 等(2016b)研究发现,当硫酸根离子浓度高于 2.52×10^{-2} mol/L 时,粘土颗粒表面电位呈负值,此时形成的带正电的氢氧化铝沉淀能够通过静电贴片效应吸附在粘土颗粒表面,在粘土表面形成正电区与负电区的镶嵌结构,粘土颗粒间发生“斑状絮凝”,即不同粘土颗粒正电区与负电区间通过静电吸引力结合,增大碰撞效率,从而促进絮凝。

藻源 EOMs 同样对复合改性粘土的絮凝行为有明显影响,随 EOMs 浓度的增加,絮凝体粒径、强度增大,再生能力、表面电性降低。已有研究表明,藻源 EOMs 可以发挥类似絮凝助剂的作用,通过吸附或架桥等作用提高颗粒的絮凝效率,从而增大形成絮凝体的粒径(Gonzalez-Torres *et al.*, 2014),本文的实验结果也与验证了该现象(表 4)。由表 4 结果还可知,随 EOMs 浓度的增加,絮凝体强度增大。Gregory (1993)认为,部分天然有机物能够通过吸附在颗粒和胶体表面,并延伸出环状或尾状的空间形体,使得这些胶体、颗粒变得更加稳定。因此可以推测,EOMs 中部分有机物吸附在絮凝体表面并增加其稳定性,从而增大絮凝体强度,且 EOMs 浓度越高,对絮凝体强度的增大作用越强。絮凝体再生能力随 EOMs 浓度的变化与絮凝体强度变化相反,随 EOMs 浓度增加,絮凝体再生能力反而下降,且所有浓度下絮凝体恢复因子(R_f)均小于 100,说明无法恢复至破碎前的絮凝体粒径。Jarvis 等(2005b)研究发现,当絮凝体的形成过程除依靠电中和形成的物理键外还涉及有机物中部分组分参与形成的化学键时,将导致絮凝体的不可逆破碎。因此,EOMs 中的部分有机组分能够参与复合改性粘土絮凝体的形成过程,从而导致絮凝体的

不可逆破碎,且随EOMs浓度的增加絮凝体再生能力下降。徐磊等(2013)研究发现,天然有机物中带负电的有机物组分可以吸附在颗粒表面或与絮凝剂的水解产物结合,从而使絮凝体的Zeta电位降低。本文的实验现象也验证了该结论(图4b),EOMs中带负电的有机物吸附到絮凝体表面或与PAC的水解产物结合,从而降低絮凝体表面Zeta电位,随EOMs浓度的增加,絮凝体Zeta电位持续降低,并最终降为负值。

4 结论

(1) 利用季铵-聚合氯化铝复合改性可以获得絮凝性能更优的改性粘土体系。

(2) 复合改性粘土的絮凝行为受介质组分的影响明显,在赤潮藻液中大量存在的硫酸根和藻源有机质会明显影响絮凝过程及形成絮凝体的粒径大小、强度、再生能力及生长速度等特征。

(3) 复合改性粘土在藻液中表现出优异絮凝性能是复合改性后粘土颗粒表面正电性增强、桥联作用提升以及硫酸根离子、EOMs等介质促凝作用的复合结果。

参 考 文 献

- 刘启贞,李九发,徐灿华等,2008.盐度和腐殖酸共同作用下的长江口泥沙絮凝过程研究.海洋学报,30(3):140—147
- 邱丽霞,俞志明,曹西华等,2017.改性粘土对球形棕囊藻(*Phaeocystis globosa*)和东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)的去除作用.海洋与湖沼,48(5):982—989
- 俞文正,杨艳玲,孙敏等,2010.温度和初始颗粒大小对絮体破碎再絮凝的研究.哈尔滨工业大学学报,42(10):1572—1576
- 俞志明,邹景忠,马锡年,1994.一种提高粘土矿物去除赤潮生物能力的新方法.海洋与湖沼,25(2):226—232
- 俞志明,宋秀贤,张波等,1999.粘土表面改性及对赤潮生物絮凝作用研究.科学通报,44(3):308—311
- 俞志明,陈楠生,2019.国内外赤潮的发展趋势与研究热点.海洋与湖沼,50(3):474—486
- 徐磊,俞文正,梁亮等,2013.天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析.环境科学,34(11):4290—4294
- 曹西华,宋秀贤,俞志明,2017.改性粘土除藻的絮凝形态学特征初步研究.海洋学报,39(6):33—42
- Anderson D M, 1997. Turning back the harmful red tide. Nature, 388(6642): 513—514
- Barnes H, 1954. Some tables for the ionic composition of sea water. Journal of Experimental Biology, 31: 582—588
- Bridgeman J, Jefferson B, Parsons S, 2008. Assessing floc strength using CFD to improve organics removal. Chemical Engineering Research and Design, 86(8): 941—950
- Cao B C, Gao B Y, Liu X *et al*, 2011. The impact of pH on floc structure characteristic of polyferric chloride in a low DOC and high alkalinity surface water treatment. Water Research, 45(18): 6181—6188
- Gonzalez-Torres A, Putnam J, Jefferson B *et al*, 2014. Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts. Water Research, 60: 197—209
- Gregory J, 1993. The role of colloid interactions in solid-liquid separation. Water Science and Technology, 27(10): 1—17
- Hjorth M, Jørgensen B U, 2012. Polymer flocculation mechanism in animal slurry established by charge neutralization. Water Research, 46(4): 1045—1051
- Jarvis P, Jefferson B, Gregory J *et al*, 2005a. A review of floc strength and breakage. Water Research, 39(14): 3121—3137
- Jarvis P, Jefferson B, Parsons S A, 2005b. Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs. Environmental Science & Technology, 39(7): 2307—2314
- Liu Y, Cao X H, Yu Z M *et al*, 2016a. Controlling harmful algae blooms using aluminum-modified clay. Marine Pollution Bulletin, 103(1—2): 211—219
- Liu Y, Cao X H, Yu Z M *et al*, 2016b. Flocculation of harmful algal cells using modified clay: effects of the properties of the clay suspension. Journal of Applied Phycology, 28(3): 1623—1633.
- Sengco M R, Anderson D M, 2004. Controlling harmful algal blooms through clay flocculation. The Journal of Eukaryotic Microbiology, 51(2): 169—172
- Vandamme D, Foubert I, Fraeye I *et al*, 2012b. Influence of organic matter generated by *Chlorella vulgaris* on five different modes of flocculation. Bioresource Technology, 124: 508—511
- Wang D S, Tang H X, Gregory J, 2002. Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of kaolin with PACl: effect of sulfate ion. Environmental Science & Technology, 36(8): 1815—1820
- Wang H L, Yu Z M, Cao X H *et al*, 2011. Fractal dimensions of flocs between clay particles and HAB organisms. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 29(3): 656—663
- Wang Y, Gao B Y, Xu X M *et al*, 2009. Characterization of floc size, strength and structure in various aluminum coagulants treatment. Journal of Colloid and Interface Science, 332(2): 354—359
- Yu Z M, Sengco M R, Anderson D M, 2004. Flocculation and removal of the brown tide organism, *Aureococcus anophagefferens* (*Chrysothryx*), using clays. Journal of Applied Phycology, 16(2): 101—110
- Yu Z M, Song X X, Cao X H *et al*, 2017. Mitigation of harmful algal blooms using modified clays: theory, mechanisms, and applications. Harmful Algae, 69: 48—64
- Yu Z M, Zou J Z, Ma X N, 1994. Application of clays to removal of red tide organisms I. Coagulation of red tide organisms with clays. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 12(3): 193—200
- Yukselen M A, Gregory J, 2004. The reversibility of floc breakage. International Journal of Mineral Processing, 73(2—4): 251—259
- Zhang P Y, Hahn H H, Hoffmann E *et al*, 2004. Influence of some additives to aluminium species distribution in aluminium coagulants. Chemosphere, 57(10): 1489—1494

COAGULATION OF DPQAC-PAC COMPOSITE MODIFIED CLAY IN DIFFERENT MEDIA

WU Ting^{1,2}, CAO Xi-Hua^{2,3,4,5}, YU Zhi-Ming^{2,3,4,5}, SONG Xiu-Xian^{2,3,4,5}, JIANG Wen-Bin^{2,3,4,5},
YUAN Yong-Quan^{2,3,4,5}, WU Zai-Xing^{2,3,4,5}, HE Li-Yan^{2,3,4,5}, FAN Zi-Chu⁶

(1. College of Marine Life Sciences, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Laboratory of Marine Ecology and Environmental Science, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5. Center for Ocean Mega Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 6. Qinhuangdao Marine Environmental Monitoring Central Station, State Oceanic Administration (SOA), Qinhuangdao 066002, China)

Abstract Modified clay is the only method for harmful red tide mitigation, which has been successfully applied in several large-scale fields in China. In this study, coagulation of DPQAC-PAC composite modified clay (DPQAC-PAC-MC) were studied in deionized water, seawater, and in *Prorocentrum donghaiense*, and the influences of sulfate ions and algal extracellular organic matters (EOMs) in culture water were analyzed, and the mechanisms of DPQAC-PAC-MC coagulation were analyzed. Results show that DPQAC-PAC-MC presented the best coagulation performance among others. The coagulation behavior of DPQAC-PAC-MC varied obviously in different media. In the culture of *Prorocentrum donghaiense*, the growth time of flocs was shortened, the strength was increased, and the flocculation effect was improved. When the optimal concentration was exceeded, the coagulation promoting effect decreased with the further increase of the concentration. The coagulation efficiency of DPQAC-PAC-MC could be improved with sulfate ions and EOMs. The excellent coagulating behavior of DPQAC-PAC-MC was resulted from: (1) the increasing of the positive surface potential and the bridge ability of the composite clay particles after modification; (2) a large number of sulfate ions and EOMs particles in algal cultures.

Key words red tide control; composite modified clay; coagulating behavior; poly aluminum chloride; quaternary ammonium compounds